

## PRODUCTION OF POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP1165645  
Publication date: 1989-06-29  
Inventor(s): ASANUMA TADASHI  
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC  
Requested Patent:  JP1165645  
Application Number: JP19870324672 19871222  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L23/26  
EC Classification:  
Equivalents: JP2038005C, JP7074295B

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To obtain the title highly crystalline composition without problems such as an odor and a decreased MW, by melt-mixing a specified crystalline propylene copolymer (or a product thereof treated with alcohol) with a crystalline PP and irradiating the mixture with a radiation.

**CONSTITUTION:** 30-0.01 mol% alkenylchlorosilane (a) having at least one Si-Cl bond (e.g., vinyltrichlorosilane) is copolymerized with propylene (b) in the presence of a stereoregular polymerization catalyst (c), and the product is optionally treated with alcohol to obtain a crystalline propylene copolymer (or a product thereof treated with alcohol) (B) of an intrinsic viscosity <=10 (in a tetralin solution at 135 deg.C). A composition obtained by melt-mixing 100 pts.wt. crystalline PP (A) with 0.01-10 pts.wt. component B is irradiated with a radiation at several tens of rad to several tens of Mrad.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-165645

⑫ Int. Cl.

C 08 L 23/26

識別記号

L D A

庁内整理番号

7224-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)6月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法

⑮ 特願 昭62-324672

⑯ 出願 昭62(1987)12月22日

⑰ 発明者 浅沼 正 大阪府高石市取石3-4-1-133

⑱ 出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. アルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロピレン共重合体またはそのアルコール処理物と結晶性ポリプロピレンとの溶融混合物に放射線を照射することを特徴とする高結晶性ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はシラン化合物を含有するポリプロピレン樹脂組成物の製造方法に関する。詳しくは主鎖にシラン化合物を含有するポリプロピレンと該シラン化合物を含有しないポリプロピレンの混合物を特定の処理を施すことを特徴とする高結晶性ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

ポリプロピレンをラジカル発生剤と処理し、架

構させて物性を改良する方法は既に提案されている（例えば、特開昭61-16944号公報）。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

上記方法は比較的簡単で物性の改良効果も大きいが、過酸化物を使用するので本質的に臭気の問題、ポリプロピレンの分解による分子量の低下の問題、成形と架橋を同時にを行う必要があるという問題を有している。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題を解決した高結晶性ポリプロピレン樹脂組成物を製造する方法について鋭意探し、本発明を完成した。

即ち、本発明はアルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロピレン共重合体またはそのアルコール処理物と結晶性ポリプロピレンとの溶融混合物に放射線を照射することを特徴とする高結晶性ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法である。

本発明においてアルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロ

ビレン共重合体の製造方法としては、例えば、 $\alpha$ -アルケニルクロルシランを共重合モノマーとするものについては米国特許3,223,686号に開示されており、その方法がそのまま使用できる。アルケニルクロルシランとしては少なくとも一つのSi-C<sub>2</sub>結合を有するものが用いられ、例えば、ビニルトリクロルシラン、アリルトリクロルシラン、ブテニルトリクロルシラン、ベンゼニルトリクロルシラン、これらのモノマーのSi-C<sub>2</sub>結合の1～2個がアルキル基あるいは水素で置換された物が挙げられる。立体規則性触媒としてはその後多くの性能の改良された触媒が開示されておりそれらを使用することができ、また重合法としても不活性溶媒を使用する溶媒法の他に塊状重合法、気相重合法も採用できる。ここで立体規則性触媒としては遷移金属触媒と有機金属化合物からなる触媒系が好ましく例示でき、遷移金属触媒としてはハロゲン化チタンが好ましく用いられ、例えば、四塩化チタンを金属アルミニウム、水素あるいは有機アルミニウムで還元して得た三塩化チタン又はそ

れらを電子供与性化合物で変性処理したものと有機アルミニウム化合物さらに必要に応じ含酸素有機化合物などの立体規則性向上剤からなる触媒系、ハロゲン化マグネシウム等の担体或いはそれらを電子供与性化合物で処理したものにハロゲン化チタンを担持して得た遷移金属触媒又は塩化マグネシウムとアルコールの反応物を炭化水素溶媒中に溶解し、ついで四塩化チタンなどの沈殿剤で処理することで炭化水素溶媒に不溶化し、必要に応じエステル、エーテルなどの電子供与性の化合物で処理しついで四塩化チタンで処理して得た遷移金属触媒と有機アルミニウム化合物、必要に応じ含酸素有機化合物などの立体規則性向上剤からなる触媒系が例示される（例えば、以下の文献に種々の例が記載されている。Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization by John Boor Jr. (Academic Press), Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C24(3), 355-385(1984)、同C25(1), 578-597(1985)）。

ここで立体規則性向上剤或いは電子供与性化合

物としては通常エーテル、エステル、オルソエステル、アルコキシ硅素化合物などの含酸素化合物が好ましく例示でき、電子供与性化合物としてはさらにアルコール、アルデヒド、水なども使用可能である。

有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライドが使用でき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などが例示され、ハライドとしては塩素、臭素、沃素が例示される。

ここでアルケニルクロルシランとプロピレンの重合割合としては、得られる重合体が結晶性を保っているかぎり特に制限は無いが、通常アルケニルクロルシランが30モル%～0.01モル%とするのが重合時の触媒活性、或いは、混合される結晶性ポリプロピレンとの混合のため及び物性の改良効果が充分であるために好ましい。重合体の分子量としては特に制限はないが極めて高い分子量、例

えば135°Cテトラリン溶液で測定した極限粘度として10以上にならないようすべきである。

本発明において上記アルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロピレン共重合体と混合される結晶性ポリプロピレンとしては特に制限は無く、必要に応じ種々の分子量の重合体、あるいはエチレン等の他のオレフィンとのランダム或いはブロック共重合体が利用できる。本発明の目的はこのアルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロピレン共重合体と混合される結晶性ポリプロピレンの物性向上にあり、その組成は問わない。

該結晶性のポリプロピレンを得るには重合に際して上記触媒及び重合法を利用すれば良く、共重合体の製造方法としてはすでに多くの方法が提案されており、必要に応じ、他のオレフィンとのランダム共重合、あるいは始めにプロピレンのみを重合し次いで他のオレフィンとプロピレンを重合す所謂ブロック共重合であっても良い。

アルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロピレン共重合体と結晶性ポリプロピレンの混合割合としては特に制限はないが、通常結晶性ポリプロピレン 100重量部に対しアルケニルクロルシランとプロピレンを立体規則性触媒を用いて得た結晶性プロピレン共重合体は0.01~10重量部程度である。0.01重量部未満では物性の改良効果がなく、10重量部を越えて添加しても結晶性ポリプロピレンの物性改良効果は大きくならない。

また、重合体中のアルケニルクロルシランの含量を極めて少ない量、例えば、0.1wt%以下となる様に共重合することでアルケニルクロルシランを含有しないポリプロピレンを混合しないことも可能である。また、アルケニルクロルシランとプロピレンの共重合体を予めメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコールで処理しておくこともできる。

本発明において利用する放射線として、 $\gamma$ 線、電子線が例示でき、照射量としては、数十rad~

数十Mrad程度照射するのが一般的であり、これ以上照射しても特に効果は無く、これ以下では、殆ど効果がない。照射時の温度としては特に制限は無く、ポリプロピレンの耐熱温度以下であればよいが、常温で行けば充分である。

本発明において上記各成分の混合方法については特に制限は無く、ヘンシェルミキサーで前混合しついで押し出し機で溶融混合し造粒するといった一般的な方法で十分混合できる。この際公知の種々の安定剤などの添加剤を混合することは勿論可能である。

#### 【実施例】

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例1

直径12mmの鋼球9kgの入った内容積4Lの粉碎用ボットを4個装備した振動ミルを用意する。各ボットに窒素雰囲気下で塩化マグネシウム300g、テトラエトキシシラン60g、 $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリクロロトルエン45gを加え40時間粉碎した。こうして得た共粉碎物300gを5Lのフラスコに入れ、

四塩化チタン1.5Lおよびトルエン1.5Lを加え、100℃で30分間攪拌処理し、次いで上澄液を除いた後、再び四塩化チタン1.5Lおよびトルエン1.5Lを加え、100℃で30分間攪拌処理し、次いで上澄液を除いた。その後固体分をn-ヘキサンで繰り返し洗浄して遷移金属触媒スラリーを得た。一部をサンプリングしてチタン分を分析したところチタン分は1.9wt%であった。

内容積200gの耐圧ガラスオートクレーブに窒素雰囲気下トルエン40g、上記遷移金属触媒100g、ジエチルアルミニウムクロライド0.128g、p-トルイル酸メチル0.06gおよびトリエチルアルミニウム0.20gを入れ、ついでビニルトリクロルシラン6.0gを圧入し、次いでプロピレンを5kg/cm<sup>2</sup>になるまで圧入し、70℃で圧力一定で2時間重合した。その後スラリーを取り出し、通過乾燥して28gのパウダーを得た。135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 $\eta$ と略記する)、示差熱分析装置を用い10℃/minで昇温或いは降温することで融点及び結晶化温度を最大ピーク温

度として測定したところ、得られたパウダーは $\eta$ が1.61であり、融点156℃、結晶化温度118℃である結晶性のポリプロピレンであった。尚元素分析によればビニルトリクロルシラン単位を1.3wt%含有していた。

また別途プロピレンを重合し、 $\eta$ =1.65、ソックスレー抽出器で抽出した時の抽出残率(以下IIと略記する。抽出後パウダー重量/抽出前パウダー重量を100分率で表示する)が97.1%であるポリプロピレンを得た。

ここで得たポリプロピレンパウダー900g、上記共重合体20g、フェノール系の安定剤10/10000重量比(対ポリプロピレン)及びステアリン酸カルシウム15/10000重量比加え、造粒して混合物を得た。

ついでこの混合物に $\gamma$ 線を5Mrad照射した。

$\gamma$ 線を照射したペレットを用いメルトフローアンデックス(MI、ASTM D1238(230℃))を測定し、さらに厚さ1mmのインジェクションシートを作り、曲げ剛性度(ASTM D747-63(20℃))を測定した。

得られた結果を表に示す。

比較例 1

ビニルトリクロルシランとプロピレンの共重合体を用いなかった他の実施例 1 と同様にして物性を測定した。

結果を表に示す。

実施例 2

ビニルトリクロルシランに代えアリルトリクロルシランを用いた他の実施例 1 と同様にした。なお、ここで得られた共重合体はアリルトリクロルシランを 2.3wt% 合み、 $\eta$  が 1.34 であり、融点が 135°C であるものであった。

結果を表に示す。

実施例 3

実施例 1 において、共重合の後、メタノール 40 g を反応機内へ圧入し、共重合体をアルコールで処理したものを用いた他の実施例 1 と同様にした。

結果を表に示す。

	極限粘度 $\eta$	抽出残率 II (%)	融点 (°C)	結晶化温度 (°C)	メルトフロー インデックス (g/10min)	曲げ剛性度 (kg/cm)
実施例 1	1.54	96.8	160.2	121.6	7.9	12400
比較例 1	1.57	97.0	160.2	114.2	7.5	11600
実施例 2	1.57	96.7	160.3	121.7	7.3	12600
実施例 3	1.54	96.7	161.5	123.1	7.7	12400

表

(発明の効果)

本発明の方法を実施することにより物性に優れたポリプロピレン樹脂組成物を製造することができる、工業的に極めて価値がある。

特許出願人

三井東圧化学株式会社